Ueber einige μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazole und deren Homologe

INAUGURAL-
DISSERTATION

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE VORGELEGT VON **HEINRICH HOSSBACH** AUS FRIEDEWALD (REGBEZ. CASSEL)

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

CARL HINSTORFFS
BUCHDRUCKEREI -
ROSTOCK - 1901 - -

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

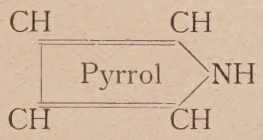
SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

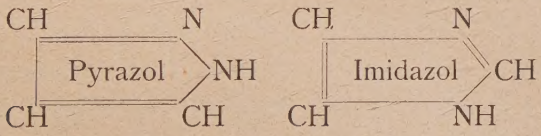
VOM VERFASSER.

Einleitung.

Ersetzt man im Pyrrol,



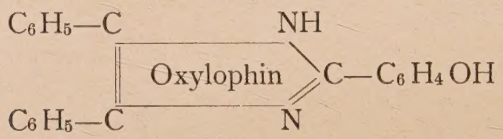
dem einfachsten Fünfring, welcher ausser Kohlenstoffatomen auch Stickstoff (Imidgruppe) als Glied enthält, eine Methingruppe durch ein Stickstoffatom, so erhält man je nach der Stellung desselben zur vorhandenen Imidgruppe entweder das Pyrazol, oder das Imidazol.



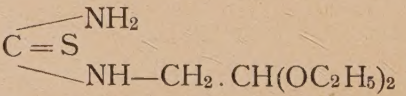
Im ersteren Falle sind die Stickstoffatome unter einander gebunden, im letzteren durch eine Methingruppe getrennt. Das Pyrazol bildet den Kern vieler wichtiger Derivate und verdankt diesem Umstande seine frühzeitige und genaue Konstitutionsermittelung. Das Imidazol hingegen ist erst später eingehender untersucht worden, trotzdem es verhältnismässig lange bekannt war. Debus[1] erhielt zuerst aus Ammoniak

[1]) Annal. 107, 199.

und Glyoxal das Glyoxalin $C_3H_4N_2$, neben Glycosin $C_6H_6N_4$. Lange Zeit war man sich über die Constitution des Glyoxalins nicht einig. Durch viele Arbeiten, die hauptsächlich von G. Wyss,[1] O. Wallach[2], R. Japp[3] und H. Robinson und Markwald & Ellinger[4] ausgeführt worden sind, ist es gelungen, die Konstitution zu ermitteln. R. Japp war es besonders, welcher aus Benzil, Oxybenzaldehyd und Ammoniak das Oxylophin herstellte



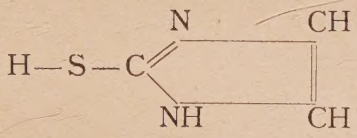
und dem Imidazol dieselbe ringförmige Bindung zuschrieb. Zwar wurde der chemische Vorgang bei Lophinbildung und die von Japp aufgestellte Formel von Raziszewsky[5] angezweifelt, doch wurden diese Anschauungen von Wallach[6] widerlegt. Den definitiven Beweis der Konstitution des Imidazols erbrachten Markwald & Ellinger[7] durch eine neue Synthese, indem sie dass rhodanwasserstoffsaure Salz des Amidoacetals für sich im Ölbade erhitzten. Bei diesem Vorgang, der in zwei Phasen verläuft, bildet sich zunächst Acetalyl-Thioharnstoff,



---

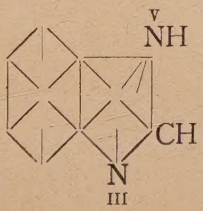
[1]) Ber. 9, 1543 u. Ber. 10, 1367.
[2]) Ber. 15, 645.
[3]) Ber. 15, 1269.
[4]) Ber. 22, 2356.
[5]) Ber. 15, 1493.
[6]) Ber. 16, 534.
[7]) Ber. 22, 2356.

der jedoch bei höherer Temperatur nicht beständig ist und leicht Alkohol abspaltet, wobei Ringschluss eintritt.



Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhielten sie aus dieser Verbindung die freie Base, die sich in chemischer, wie physikalischer Hinsicht vollkommen identisch erwies mit dem von Wallach[1] dargestellten Glyoxalin, wodurch die von R. Japp aufgestellte Formel für das Imidazol endgültig festgelegt wurde. Wohl u. Markwald[2] haben dann noch das n. Methyl- und Phenylglyoxalin aus n. Methyl- bez. Phenylsenföl hergestellt.

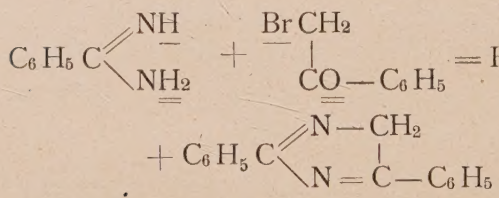
Bamberger[3] lieferte in seiner sehr eingehenden Arbeit wichtige Beiträge über das Verhalten der Imidazole. Nach Ansicht Bamberger's, der zu seinen Beweisen das Benzimidazol verwendete, sind die beiden Stickstoffatome verschiedenwertig und zwar ist das Stickstoffatom der Imidgruppe fünfwertig, das andere hingegen dreiwertig.



[1]) Ber. 16, 568.
[2]) Ber. 22, 1359 u. Ber. 22. 568.
[3]) Ber. 25, 275 u. Ann. 273, 267.

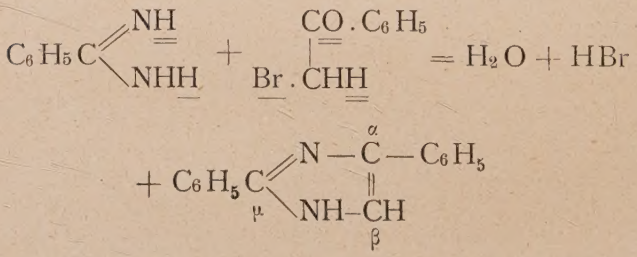
Auf Letzteres ist daher die Bildung von Additionsprodukten zurückzuführen, da das fünfwertige Stickstoffatom Additionsprodukte zu bilden nicht mehr im Stande ist. Anderseits ist die Imidgruppe leicht im Stande, das Wasserstoffatom gegen Metall oder Halogen auszutauschen.

Weppner[1] stellte auf Veranlassung von F. Kunckell aus Benzamidin und Bromacetophenon eine dem von Fischer[2] dargestellten β-μ-Diphenyl-Imidazol isomere Verbindung dar, gab dem entstandenen Produkt jedoch folgende Formel, indem er annahm, dass die Reaktion



so vor sich gegangen sei.

Eller[3] erst bewies durch Darstellung eines Silbersalzes, dass der Körper ein Imidazol und zwar α-μ-Diphenyl-Imidazol ist, der sich nach folgender Umsetzung bildet:



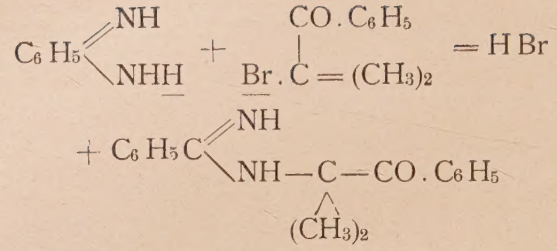
---

[1]) Dissertation, Rostock, 1899.
[2]) Ber. 29, 2097.
[3]) Dissert., Rostock.

Eller fand ausserdem, dass nicht nur Bromacetophenon, sondern auch die Homologen desselben diese Reaktion leicht eingehen, dass hingegen die Imidazolbildung viel schwieriger vor sich geht, wenn man ein p. Methoxyhalogenketon anwendet. So erhielt derselbe bei Kondensation von p. Methoxy-ω-chloracetophenon mit Benzamidin nur eine ganz geringe Menge eines Imidazols. Laudon[1] bewies, ebenfalls auf Kunckell's Anregung, ganz bestimmt, dass die Imidazolbildung bei der Kondensation von Halogenketonen, die ausser dem Halogenatom noch mindestens ein Wasserstoffatom an das betreffende Kohlenstoffatom gebunden enthalten, mit Benzamidin vor sich geht und zwar muss nach der oben schon angegebenen Umsetzungsformel ein Wasserstoffatom der Amidgruppe des Benzamidins mit dem Halogenatom des Ketons als Halogenwasserstoffsäure austreten und ferner ein Wasserstoffatom der Imidgruppe und ein Wasserstoffatom der einfach substituierten Methylengruppe das Carbonylsauerstoffatom als Wasser abspalten. Laudon bewies ferner, dass sich bei Anwendung von Ketonen, die neben dem Halogen kein Wasserstoffatom mehr an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten kein Imidazol bildet, sondern ein ketosubstituiertes Amidin. Aus Benzamidin und Bromisobutyrylphenylketon erhielt er folgende Verbindung:

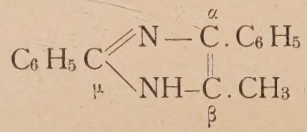
---

[1]) Dissertation, Rostock, 1901.



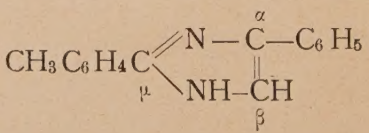
Sollte hier analog der Imidazolbildung Ringschluss eintreten, so hätte das Sauerstoffatom mit dem Imidwasserstoffatom und einer Methylgruppe als Methylalkohol abgespalten werden müssen, was jedoch nicht eintrat.

Witte[1] erhielt, indem er Brompropiophenon und homologe Ketone auf Benzamidin einwirken liess, isomere meiner Verbindungen.



Die verschiedensten Versuche, welche Witte unternahm, um die an den Fünfring gebundene Methylgruppe in eine Carboxylgruppe überzuführen, schlugen alle fehl.

Wie ich im experimentellen Teil näher angeben werde, erhielt ich leicht aus p. Tolenylamidin und halogenisierten Ketonen, μ-p. Tolyl-α-Phenyl- (und Homologe) Imidazole,



welche durchweg gut krystallisierende Verbindungen

[1]) Dissertation, Rostock, 1901.

von pfefferartigem Geschmack darstellen. Ähnlich wie Witte, versuchte auch ich die Methylgruppe des μ-p. Tolylrestes durch Oxydation in eine Carboxylgruppe überzuführen. Trotz der mannigfachsten Oxydationsmittel und der verschiedensten Temperaturen, die ich anwendete, blieben alle meine Versuche ohne Erfolg, da mit der Oxydation auch zu gleicher Zeit Sprengung des Imidazolringes eintrat.

Experimenteller Teil.

Das meinen Kondensationsprodukten zu Grunde liegende Amidin war das p. Tolènylamidin.

Nach einer von Pinner angegebenen Methode zur Verseifung der Nitrile bei Anwendung wasserfreier, alkoholischer Salzsäure, machte G. Glock[1] den Versuch, zunächst aus p. Tolunitril den salzsauren Imidoäther und durch Einwirken von wasserfreiem, alkoholischem Ammoniak das salzsaure p. Tolenylamidin herzustellen. Nach diesen Angaben von Glock verfuhr ich bei der Darstellung des p. Tolenylamidins, indem ich in eine Lösung von 150 g p. Tolunitril in 65 g wasserfreiem Alkohol und 40 g wasserfreiem Äther, 100 g trockenes Salzsäuregas einleitete, welches nach ungefähr dreistündigem Einleiten erreicht war. Die wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit kühlte ich sodann etwas ab und liess sie über Nacht stehen. Die Lösung erstarrte während dieser Zeit zu einem Krystallbrei, der auf dem Filter mit wasserfreiem Benzol zur Entfernung der anhaftenden Spuren unveränderten p. Tolunitrils ausgewaschen wurde.

[1]) Ber. 21, 2651.

$$CH_3 . C_6H_4 CN + C_2H_5 OH + HCl =$$

$$CH_3 — C_6H_4 C\begin{matrix}=NH \\ \diagdown O — C_2H_5\end{matrix} . HCl$$

Salzsaurer p. Tolenyl-Imidoäther.

Zur Überführung des salzsauren Imidoäthers in das p. Tolenylamidin, trug ich ersteren in kleinen Portionen in ungefähr 800 g wasserfreies alkoholisches Ammoniak ein, wobei zunächst ein starker Niederschlag von Chlorammonium entstand. Sollte sich die Flüssigkeit während der Operation zu stark erwärmen, so muss eine Weile unterbrochen und abgekühlt werden. Nach beendigtem Eintragen blieb das Gemisch noch einige Tage unter häufigem Umschütteln stehen, um die Lösung des Chlorammoniums, d. h. die vollständige Umsetzung des Imidoäthers in das salzsaure p. Tolenylamidin, herbeizuführen. Alsdann wurde das überschüssige alkoholische Ammoniak abdestilliert und das zurückgebliebene salzsaure p. Tolenylamidin aus Wasser umkrystallisiert.

In Alhohol und Wasser ist das Amidin sehr leicht löslich, in Äther und Benzol hingegen unlöslich. Schmelzpunkt 212—213° C.

Die Ausbeute war sehr gut, denn ich erhielt aus 150 g p-Tolunitril 180 g salzsaures p. Tolenylamidin.

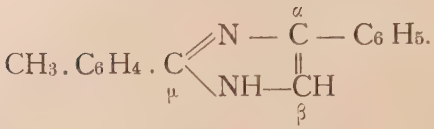
Der chemische Vorgang ist folgender:

$$CH_3 C_6H_4 C\begin{matrix}=NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} . HCl + NH_3 =$$

$$CH_3 C_6H_4 C\begin{matrix}=NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} . HCl + C_2H_5 . OH$$

salzs. p. Tolenylamidin.

μ-p. Tolyl-α-Phenyl-Imidazol.



Fünf Gramm salzsaures p. Tolenylamidin löste ich in 10—15 g Wasser auf, gab die Lösung in einen Scheidetrichter und fügte Natronlauge im Überschuss hinzu. Es schied sich dabei das freie p. Tolenylamidin sofort aus, welches durch mehrmaliges Extrahieren mit 20—25 g Chloroform von der wässerigen Lösung getrennt wurde. Die Chloroformlösung, die nunmehr das gesamte Amidin enthielt, wurde 2—3 Stunden mit der berechneten Menge (2,7 g) Bromacetophenons in einem 100 cbcm. fassenden Kolben am Rückflusskühler erwärmt. Schon beim Zusatz des Bromacetophenons trat Erwärmung und Rotfärbung der Flüssigkeit ein, welche bei längerem Erhitzen in dunkelrot bis braun überging. Nach Verlauf von ungefähr $2^1/_2$ Stunden wurde die Reaktion unterbrochen, der braune Kolbeninhalt in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade das Chloroform verdunstet, hierauf mehrere Male mit warmem Wasser behandelt, um das bei der Reaktion gebildete bromwasserstoffsaure Amidin zu entfernen. Die restierende braune, dickflüssige Masse, die neben dem Kondensationsprodukt noch harzige Bestandteile enthielt, löste ich in wenig Alkohol auf und goss diese Lösung in dünnem Strahle unter ständigem Umrühren in viel kaltes Wasser, wobei sich das gewünschte Glyoxalin

in hellgelben Flocken abschied. Auf diese Weise wurden auch die letzten Spuren des bromwasserstoffsauren Amidins entfernt. Um das abfiltrierte und getrocknete μ-p. Tolyl-α Phenyl-Imidazol vollkommen rein zu erhalten, musste aus heissem Benzol umkrystallisiert werden. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mehrere Male mit kaltem Benzol ausgewaschen, wobei die harzigen Bestandteile von dem Benzol aufgenommen wurden, das Glyoxalin hingegen in kleinen weissen Blättchen auf dem Filter zurückblieb. In Alkohol, Äther und heissem Benzol ist diese Verbindung leicht löslich, in Wasser dagegen vollkommen unlöslich. Schmelzpunkt: 178—179 ° C.

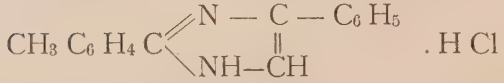
Die Umsetzung giebt folgendes Schema wieder:

$$2\,CH_3 . C_6H_4 C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + CH_2Br - CO - C_6H_5 =$$

$$\underbrace{CH_3 C_6H_4 . C\begin{matrix}=N - C - C_6H_5\ \alpha\\ \diagdown\ \ \ \

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$
C = 82,55 %	82,05 % C
H = 6,10 „	5,98 „ H
N = 11,49 „	11,96 „ N.

Das salzsaure Salz der Base



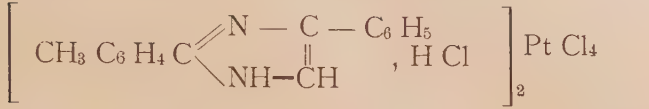
erhielt ich durch Einleiten von ganz trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazol in wasserfreiem Alkohol und Äther. Es schieden sich bei guter Kühlung nach kurzer Zeit kleine weisse Nadeln ab, welche abfiltriert und mit Alkohol mehrere Male ausgewaschen wurden. Durch längeres Trocknen bei 110° C wurden sie von eventuell noch anhaftenden Spuren Salzsäure befreit. Die Verbindung schmilzt bei 245° C. In heissem Wasser ist das Salz leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich.

Chlorbestimmung:

0,200 g Substanz wurden durch gelindes Erwärmen in Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titriert. Es wurden 7,2 cbcm verbraucht.

Gefunden:	Berechnet $C_{16}H_{15}N_2Cl$
Cl = 12,78 %	13,12 %

Chloroplatinat des μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazols.



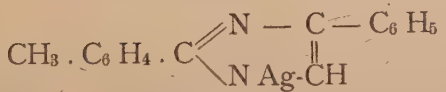
Einen Teil des salzsauren Imidazols löste ich in ziemlich viel heissem Wasser bei Gegenwart von freier Salzsäure und versetzte mit einer genügenden Menge einer 10 %igen Platinchloridlösung. Sofort schied sich die Doppelverbindung in anfangs hellgelben, später etwas dunkler werdenden Flocken aus. Die noch heisse Flüssigkeit filtrierte ich schnell, um von eventuell unverändert gebliebenen salzsauren Imidazol zu trennen und wusch solange mit heissem destillierten Wasser nach, bis keine Salzsäurereaktion mehr eintrat. Aus Alkohol umkrystallisiert, schied sich die Verbindung in kleinen Nadeln aus. Bei 170 ° bräunt sich der Körper und zersetzt sich alsbald.

Platinbestimmung:

0,1200 g Substanz ergaben nach dem Glühen im Tiegel 0,0261 g Platin.

Gefunden:	Berechnet $C_{32} H_{30} N_4 Cl_6 Pt$
Pt = 21,75 %	22,20 % Pt.

Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidgruppe durch Silber.



Zu einer Auflösung von μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazol in Alkohol wurde Ammoniak bis zur

alkalischen Reaktion gegeben und dann ein Überschuss einer concentrierten Silbernitratlösung zugefügt. Beim Zusatz des salpetersauren Silbers fiel sofort ein flockiger weisser Niederschlag, das μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazol-Silber, aus. Das Silbersalz wurde schnell abfiltriert, gut ausgewaschen und in einem braunen Gefäss aufbewahrt. Die Verbindung wird am Licht leicht dunkel und zersetzt sich bei 169 ° C. ohne zu schmelzen.

Silberbestimmung:

Gefunden:	Berechnet $C_{16}H_{13}N_2Ag$
32,00 % Ag	31,67 % Ag.

Zur Darstellung des

Schwefelsauren μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazols.

$$\left[CH_3C_6H_4C\begin{matrix} =N-C-C_6H_5 \\ -NH-CH \end{matrix} \right]_2 . H_2SO_4$$

löste ich ungefähr ein Gramm der Base in einem Gemisch von Alkohol und Äther auf und versetzte diese Lösung mit einer Mischung von Schwefelsäure und Äther. Das schwefelsaure Salz der Verbindung schied sich beim Vermischen beider Lösungen sofort weisskrystallinisch aus und wurde durch Absaugen und längeres Auswaschen von anhaftender Schwefelsäure befreit. Zu beachten ist bei der Darstellung, dass

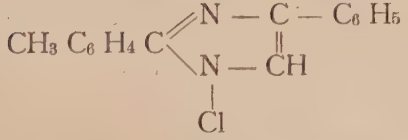
sowohl Alkohol wie Äther wasserfrei sein müssen, dass ferner nur soviel Alkohol zu verwenden ist, als eben zur Lösung der Base notwendig, und dass die ätherische Schwefelsäurelösung keine ungelöste Schwefelsäure enthalten darf, da sonst die Möglichkeit vorhanden wäre, dass neben dem schwefelsauren Salz auch noch die Sulfoverbindung entstehen könnte. Schmelzpunkt 224—225° C.

Schwefelbestimmung:

0,2894 g Substanz ergaben 0,1255 g Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet $C_{32} H_{30} N_4 O_4 S$
5,95 % S	5,65 % S.

μ-p-Tolyl-α-Phenyl-N-Chlor-Imidazol.



Schon Bamberger[1] giebt in seiner eingehenden Abhandlung über Benzimidazole an, dass das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom nicht nur durch Metalle, sondern auch leicht durch Halogen ersetzt werden kann. Ich löste daher zu diesem Versuche zwei Gramm der Base in verdünnter Essigsäure, verdünnte stark mit Wasser und kühlte auf +4° C ab. Auf dieselbe Temperatur kühlte ich eine frisch bereitete, filtrierte Chlorkalklösung ab, worauf ich dieselbe in dünnem Strahle und unter

[1]) Ann. 273, 289.

ständigem Umrühren mit einem Glasstabe zu der essigsauren Lösung des μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazols hinzufliessen liess. Sofort beim Vermischen beider Lösungen schied sich das Chlorprodukt in hellgelben Flocken ab, welche abfiltriert, gut ausgewaschen und auf einem Thonteller im Exsikkator getrocknet wurden. Durch Umkrystallisieren aus kaltem Alkohol erhielt ich einen weissen, krystallinischen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 176 ° C lag.

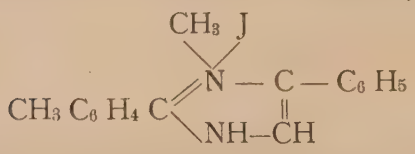
Chlorbestimmung:

Aus 0,1713 Substanz erhielt ich nach dem Erhitzen 0,0905 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet $C_{16} H_{13} N_2 Cl$
13,07 % Cl	13,22 % Cl

Nach längerem Aufbewahren in einem geschlossenen Gefässe wurde Chlor abgegeben, was man schon durch den Geruch feststellen konnte. Der Schmelzpunkt lag ferner 28° C niedriger (bei 148° C) und eine abermals ausgeführte Chlorbestimmung ergab nur noch einen Gehalt von 5,73 % Cl.

μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazol-Jodmethylat.



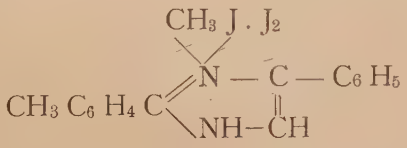
Mehrere Versuche, die Anlagerung von Jodmethyl an μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazol im geschlossenen

Rohre auszuführen, waren, selbst bei Anwendung grösserer Mengen so wenig ertragreich, dass ich zur Darstellung dieser Verbindung zu einer anderen Methode greifen musste. Es bildete sich bei der Einwirkung im Einschmelzrohr hauptsächlich eine Jodverbindung in Form von stahlblauen Krystallen, die einen bei weitem höheren Prozentgehalt an Jod aufwiesen, als für die einfache Jodmethylanlagerung berechnet war.

Jodbestimmung:

Gefunden:	Berechnet für	
J = 61,17 %	33,68 %	$C_{17} H_{16} N_2 J$
	60,77 % J;	$C_{17} H_{16} N_2 J_3$

Wahrscheinlich besitzt dieses Perjodid eine analoge Zusammensetzung als die von Hübner[1] dargestellten.



Da die Darstellung des Jodmethylates im geschlossenen Rohre selbst bei sehr niedrigen Temperaturen (90° C) nicht oder doch nur schlecht gelang, so machte ich einen Versuch, die Verbindung durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler herzustellen, welcher zu einer fast quantitativen Ausbeute führte Ich

[1]) Ann. 210, 359.

löste zwei Gramm des substituierten Imidazols in 20 g Methylalkohol, setzte ungefähr 2 g Jodmethyl hinzu und erhitzte am Rückflusskühler zum Sieden. Nachdem die Einwirkung in der Siedehitze 12 Stunden stattgefunden hatte, filtrierte ich die hellgelbe Flüssigkeit, verdampfte den Methylalkohol und nahm den Rückstand mit wenig Äthylalkohol auf. Die Trennung und Reinigung des Jodmethylates von den Verunreinigungen beruhte auf der Unlöslichkeit der Verbindung in Äther, wohingegen überschüssiges Jodmethyl, sowie die geringen Mengen Perjodid vom Äther gelöst wurden. Die alkoholische Lösung versetzte ich daher mit Äther so lange, bis eine bleibende Trübung entstand und liess dann über Nacht zum Auskrystallisieren stehen. Das Jodmethylat bildete lange, weisse Nadeln, welche abfiltriert, mit Äther gut ausgewaschen, getrocknet und in einem dunklen Gefässe aufbewahrt wurden, da sie sonst sich sehr leicht gelb färben. Die Verbindung schmilzt bei 137° C.

Jodbestimmung:

0,2692 g Substanz ergaben 0,1671 g Ag J.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2J$.
J = 33,46 %	33,68 % J.

Das Jodmethyl hat sich, wie schon Bamberger angiebt an das zweifach an ein Kohlenstoffatom gebundene Stickstoffatom angelagert und dieses zur Fünfwertigkeit gebracht.

Einwirkung von Salpetersäure p-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazol.

In 15 cbcm abgekühlte rauchende Salpetersäure trug ich in kleinen Portionen ein Gramm des Imidazols ein, welches sich beim Umrühren sofort löste. Die Lösung liess ich eine Viertelstunde in Eiskühlung stehen und goss sie darauf in dünnem Strahle in viel kaltes Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt in hellgelben Flocken abschied. Nach dem Filtrieren krystallisierte ich aus Alkohol um und erhielt die Verbindung in Form kleiner gelber Krystalle, die bei 150° C sich zersetzten.

Stickstoffbestimmung:

0,1050 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 16° C und 738 mm Barometerstand 14,5 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_2$
N = 15,62 %	15,05 %

Bei dem Versuche die Methylgruppe des substituierten Imidazols mit verdünnter Salpetersäure in der geschlossenen Röhre zu oxydieren, erhielt ich dieselbe Nitroverbindung in reichlicher Menge als Nebenprodukt.

Zur Ermittelung der Konstitution machte ich mehrere Versuche aus p. Tolenylamidin und m. Nitrobromacetophenon das entsprechende Imidazol her-

zustellen. Alle Versuche ergaben jedoch, wie die Analysenresultate zeigen, ein negatives Resultat, denn die erhaltenen braunroten Verbindungen enthalten durchweg viel weniger Stickstoff, als die Theorie verlangt.

Stickstoffbestimmungen:

1) 0,1544 g Substanz ergaben bei 17° C und 756 mm Druck 13,8 cbcm Stickstoff.

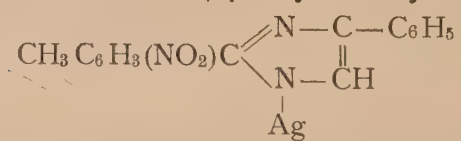
2) 0,2946 g Substanz ergaben bei 10° C und 744 mm Druck 31,0 cbcm Stickstoff.

3) 0,2035 g Substanz ergaben bei 12° C und 767 mm Druck 19 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet
1) N = 10,9 %	für $C_{16}H_{13}N_3O_2$
2) N = 11,9 „	N = 15,05 %
3) N = 11,18„	

Da offenbar durch die Nitrogruppe des m. Nitrobromacetophenons die Imidazolbildung verhindert wird, so nehme ich an, dass das entstandene Nitroprodukt die Nitrogruppe im p. Tolylrest enthält, entsprechend oben angegebener Formel.

Silbersalz des Nitro-μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazols.



Das Wasserstoffatom der Imidgruppe lässt sich im Nitro-Imidazol ebenso wie im μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazol leicht durch Silber ersetzen. Ich löste 1 g des Nitrokörpers in Alkohol auf, versetzte mit einigen

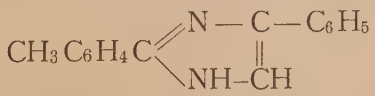
Tropfen Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und fügte dann einen Überschuss von Silbernitratlösung hinzu. Das Silbersalz der Nitroverbindung schied sich sofort als dunkelgelber, voluminöser Niederschlag ab, den ich filtrierte, durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen Silbernitrat befreite und trocknete. In Alkohol und einem Gemisch von Alkohol und Äther ist die Verbindung löslich, in Wasser, Benzol und Ligroin hingegen unlöslich. Beim Erwärmen auf 220 ° zersetzt sich das Salz.

Silberbestimmung:

0,1786 Substanz ergab nach dem Glühen im Tiegel 0,0492 g Silber.

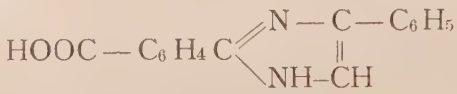
Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_3O_2Ag$
Ag = 27,54 %	27,97 %

Versuche, das μ-p. Tolyl-α-Phenyl-Imidazol durch Oxydation in eine Carbonsäure überzuführen.



Die verschiedensten Versuche, die Methylgruppe des μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazols in eine Carboxylgruppe überzuführen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Je nach dem Oxydationsmittel, welches ich anwendete, erhielt ich zum Schluss stets sauer reagierende Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, die alle jedoch einen bei weitem

geringeren Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt aufwiesen, als die erwartete Säure

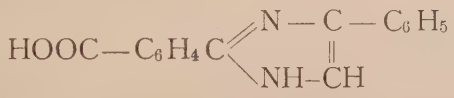


der Theorie nach hätte besitzen müssen. Von den vielen Versuchen will ich hier nur einige anführen.

Zu dem ersten Versuch löste ich 2 g des substituierten Imidazols in wenig Alkohol auf und goss die Lösung in ca. 500 g Wasser. Auf diese Weise erhielt ich die Base ganz fein in der Flüssigkeit verteilt, durch längeres Erhitzen verjagte ich den Alkohol wieder, der sonst bei der Oxydation mit in Reaktion treten würde. Das Gemisch spülte ich alsdann in einen geräumigen Rundkolben, machte durch Zusatz von Natronlauge schwach alkalisch und erhitzte im Ölbade am Rückflusskühler zum Sieden. Die zur Oxydation der Methylgruppe dienende, berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung liess ich mittels Tropftrichters innerhalb 10 Stunden hinzufliessen. Das Reaktionsgemisch verblieb nach Zusatz des gesamten Kaliumpermanganates noch ungefähr zwei Stunden im Ölbade, worauf die schwach violettrote Flüssigkeit von dem bei der Oxydation gebildeten Mangansuperoxyd abfiltriert und zur Entfernung der letzten Spuren von Kaliumpermanganat mit wenig Alkohol kurze Zeit erwärmt wurde. Das jetzt noch ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abermals abfiltriert und so erhielt ich eine klare wasserhelle Lösung des Oxydationsproduktes in alkalischer Lösung. Die Flüssigkeit

dampfte ich auf ca. 100 cbcm ein und versetzte sie mit einem Überschuss von Salzsäure; sofort schied sich ein weisser flockiger Niederschlag aus, der durch Filtrieren und Umkrystallisieren gereinigt wurde.

Der Schmelzpunkt des Körpers lag über 350° C, bei 340° begann die Substanz sich zu bräunen. Die erhaltene Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge und rötet auch blaues Lackmuspapier; beide Eigenschaften deuten auf eine Säure. Wäre nur die Methylgruppe oxydiert worden und keine weitere Zersetzung eingetreten, so hätte die Säure folgende Zusammensetzung besitzen müssen:



Die Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ergaben jedoch ein von der theoretischen Berechnung bei weiteren abweichendes Resultat:

0,1274 g Substanz ergaben 0,0455 g Wasser
„ „ „ „ 0,2884 g CO_2
0,1186 g „ „ bei 12° C und 770 mm Druck, 8,5 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$
C = 62,01 %	C = 72,72 %
H = 4,00 „	H = 4,54 „
N = 8,61 „	N = 10,60 „

Es war offenbar bei der Oxydation der Ring aufgespalten worden. Die Analysendaten stimmen ungefähr auf Terephtalsäureamid,

$$C_6H_4 \begin{cases} CO—NH_2 \\ COOH \end{cases}$$

diese Substanz jedoch bestimmt zu erkennen, war bei der geringen Ausbeute nicht möglich.

Weitere Versuche machte ich bei bedeutend niedrigerer Temperatur, da ich annahm, dass die hohe Temperatur den Misserfolg im ersten Falle herbeigeführt hatte. Diese Versuche führte ich wiederum mit je 2 g des μ-p-Tolyl-α-Phenyl-Imidazols aus. Im ersteren der beiden folgenden Fälle wurde die alkalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf 25 ° C erwärmt und tropfenweise die Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Im zweiten Falle liess ich unter ständigem Umrühren bei mittlerer Temperatur (15 ° C) die Kaliumpermanganatlösung hinzutropfen. Nach Verlauf von 48 Stunden wurde die Oxydation unterbrochen, beide Lösungen filtriert, durch Alkohol das überschüssige Permanganat entfernt, auf je 100 cbcm eingedampft und mit Salzsäure versetzt. In beiden Fällen schieden sich sofort wieder flockige, weisse Niederschläge ab, die nach entsprechender Reinigung beim Verbrennen folgende Resultate lieferten:

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

I. 0,1207 g Substanz ergab. 0,2902 g Kohlensäure } bei
„ „ „ „ 0,0426 g Wasser } 25° C,
II. 0,1512 g Substanz liefert. 0,3654 g Kohlensäure } bei
„ „ „ „ 0,0549 g Wasser } 15° C
oxydiert.

Stickstoffbestimmungen:

I. 0,1399 g Substanz ergaben bei 740 mm Druck und 16° C = 11,0 cbcm f. Stickstoff.

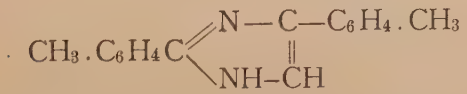
II. 0,1876 g Substanz lieferten bei 14° C und 773 mm Druck 14,2 cbcm f. Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$
I.	C = 65,54 %	
	H = 3,92 „	
	N = 8,92 „	C = 72,72 %
II.	C = 65,92 %	H = 4,54 „
	H = 4,03 „	N = 10,60 „
	N = 8,98 „	

Die Schmelzpunkte beider Oxydationsprodukte lagen ebenfalls über 350° C, während schon von 330° an eine allmähliche Dunkelfärbung der Substanz eintrat.

Nachdem ich mit Kaliumpermanganatlösung zu keinem Resultat gelangt war, versuchte ich durch Chromsäure oder durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Rohre die Oxydation zu erreichen. In beiden Fällen war das Endresultat wiederum ein negatives, da durch Chromsäure, selbst in ganz verdünnter essigsaurer Lösung sofort Verkohlung der Substanz eintrat, während durch Einwirkung von Salpetersäure fast ausschliesslich Nitroderivate entstanden.

μ-α-Di-p-Tolyl-Imidazol.

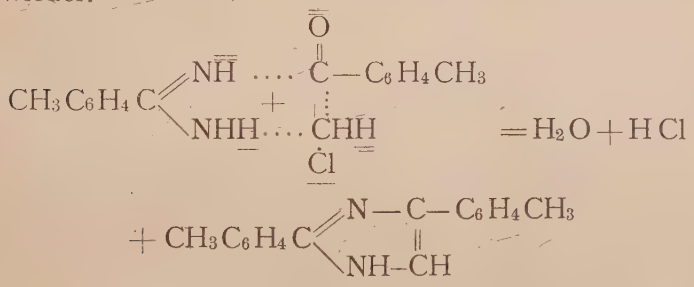


Aus einer Lösung von 5 g salzsauren p-Tolenylamidin in 10—15 g Wasser setzte ich durch

Natronlauge das Amidin in Freiheit und trennte dasselbe durch mehrmaliges Ausschütteln mit nicht zu viel Chloroform von der wässerigen Flüssigkeit. Die, das gesamte Amidin enthaltende Chloroformlösung erhitzte ich in einem Erlenmeyer 3 Stunden im Wasserbade mit der berechneten Menge Chlormethyl-p-Tolylketon. Während beim Beginn des Erhitzens die Flüssigkeit rötlich gefärbt war, änderte sie im Verlauf der 3 Stunden die Farbe allmählich in rotbraun um, bei noch längerem Erhitzen würde die Farbe immer dunkler werden und das Reaktionsgemisch immer mehr verharzen, wie ich dies bei einem früheren Versuche zu beobachten Gelegenheit hatte. Das Einwirkungsprodukt hatte nach Verlauf von 6 Stunden eine dunkelbraune Farbe angenommen und lieferte nach der Trennung von den stark harzigen Verunreinigungen nur eine ganz geringe Ausbeute. Ich unterbrach daher die Reaktion, als die rötliche Färbung des Kolbeninhaltes in braunrot überging, was nach ungefähr 3 Stunden geschah und goss den Kolbeninhalt in eine flache Schale. Nachdem durch Erwärmen auf dem Wasserbade das Chloroform verdampft war, zog ich die klebrige Masse mehrere Male mit warmem Wasser aus, um das bei der Reaktion zurückgebildete salzsaure p-Tolenylamidin zu entfernen, löste den Rückstand in wenig Alkohol und goss alsdann die Lösung in dünnem Strahle unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Das Kondensationsprodukt schied sich in grossen, gelben Flocken ab, die jedoch noch durch harzige Anteile verunreinigt waren. Nach

dem Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlages wurde derselbe in heissem Benzol aufgelöst, aus dem sich beim Erkalten nur das Kondensationsprodukt, nicht aber die Harze abschieden. Durch Absaugen und öfteres Nachwaschen mit kaltem Benzol wurden alle Verunreinigungen entfernt und es blieben auf dem Filter weisse Blättchen zurück, die nach längerem Trocknen einen Schmelzpunkt von 180—181 ° C besassen.

Die chemische Umsetzung giebt folgendes Schema wieder.



Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmung:

I. 0,1352 Substanz ergaben 0,4120 g Kohlensäure.

I. 0,1352 g Substanz ergaben 0,0773 g Wasser.

II. 0,1540 g Substanz ergaben bei 22 ° C und 755 mm Druck 15,00 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$
C = 83,10 %	82,25 %
H = 6,35 „	6,45 „
N = 10,96 „	11,29 „

In Alkohol, Chloroform und heissem Benzol ist die Base leicht löslich, in Wasser hingegen unlöslich.

Das salzsaure μ-α-Di-p. Tolyl-Imidazol,

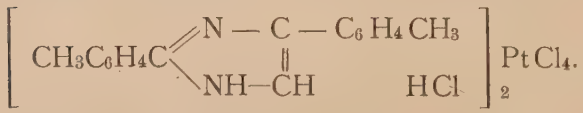
fiel beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von μ-α-Di-pTolyl-Imidazol in wasserfreiem Alkohol und Äther aus. Die gereinigte und getrocknete Verbindung schmilzt bei 254° C.

Chlorbestimmung:

0,1515 g Substanz wurden durch gelindes Erwärmen in Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titriert. Es wurden 5,2 cbcm derselben verbraucht.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2Cl$
Cl = 12,18 %	12,47 %

Chlorplatinat des μ-α-Di- p. Tolyl-Imidazols.



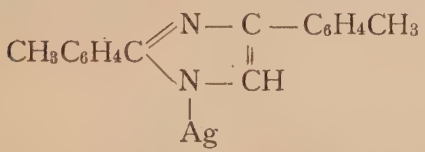
Das Platindoppelsalz schied sich aus einer heiss bereiteten wässerigen Lösung von salzsaurem μ-α-Di-p. Tolyl-Imidazol nach Zusatz von Platinchlorid in Form goldgelber Nadeln ab. Durch schnelles Absaugen der noch heissen Flüssigkeit wurde das Chloroplatinat von eventuell unverändert gebliebenem, salzsaurem Salz getrennt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol begann das Salz bei 173° C sich zu zersetzen.

Platinbestimmung:

0,0990 g Substanz lieferten nach dem Glühen im Tiegel 0,0205 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{34}H_{34}N_4Cl_6Pt$.
Pt = 20,71 %	21,52 %

Silbersalz des μ-α-Di-p. Tolyl-Imidazols.



Die saure Eigenschaft des Imidwasserstoffatoms zeigte die leichte Bildung eines Silbersalzes. Als ich zu einer mit einigen Tropfen Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung des μ-α-Di-p. Tolyl-Imidazols Silbernitratlösung hinzusetzte, fiel die Silberverbindung sofort in weissen Flocken aus. Nach guter Reinigung derselben bewahrte ich sie in einem dunklen Gefäss auf, da im Licht leicht Zerzetzung eintritt.

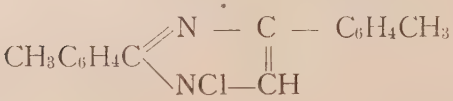
Bei 265° C zersetze sich der Körper.

Silberbestimmung:

0,1688 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0505 g Silber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2Ag$
Ag = 29,91 %.	30,42 %.

μ-α-Di-p-Tolyl- n-Chlor-Imidazol.



Bei der früher beschriebenen homologen Verbindung habe ich bereits gezeigt, dass das sehr reaktionsfähige Wasserstoffatom der Imidgruppe leicht durch Halogen ersetzt werden kann. In ganz analoger Weise wie dort löste ich auch hier 2 g der Base in wenig Essigsäure, verdünnte mit Wasser, kühlte stark ab und versetzte mit einem Überschuss einer frisch bereiteten filtrierten Chlorkalklösung. Den entstandenen gelben Niederschlag reinigte ich durch Umkrystallisieren aus kaltem Alkohol und erhielt so schöne weisse Krystalle, die bei 162° schmolzen.

Chlorbestimmung:

0,1417 g Substanz gaben 0,0720 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_2Cl$.
Cl = 12,56 %	12,57 %

Dieses Chlorprodukt gab ebenfalls nach längerem Aufbewahren in verschlossenem Gefäss Chlor ab, was durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden konnte.

Dinitro-μ-α-Di-p-Tolyl-Imidazol.

Die leichte Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome des Tolylrestes durch Nitrogruppen zeigte deutlich vorliegende Verbindung.

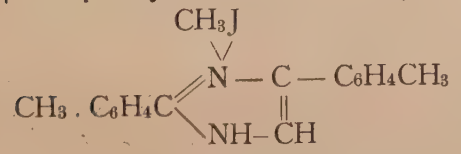
Während, wie bereits beschrieben, durch Eintragen von μ-p-Tolyl-α Phenyl-Imidazol in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein Mononitroderivat entsteht, so treten bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure von mittlerer Temperatur (15° C) auf μ-α-Di . p. Tolyl-Imidazols bereits zwei Nitrogruppen in den Tolylrest ein. In 10—15 g reine, rauchende Salpetersäure von 15° C trug ich unter Umrühren in kurzen Zwischenräumen 2 g der Base ein, wobei ich darauf achtete, dass die Temperatur nicht merklich höher stieg. Nach beendeter Reaktion liess ich das Nitrierungsgemisch noch 15 Minuten stehen und goss es sodann in kaltes Wasser, wobei sich die Nitroverbindung in gelben Flocken abschied. Durch Abfiltrieren und längeres Auswaschen wurde der Körper rein erhalten. Beim Erhitzen auf 200° C zersetzte sich die Substanz. Die Stellung der beiden Nitrogruppen konnte ich leider nicht nachweisen.

Stickstoffbestimmung:

0,1475 g Substanz lieferten bei 18° C und 757 mm Druck 21,5 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_4$
N = 16,75 %	16,57 %

μ-α-Di-p-Tolyl-Imidazol-Jodmethylat.



Halogenalkyl wirkt auf μ-α-Di-p. Tolyl-Imidazol in ähnlicher Weise ein, als auf das bereits er-

wähnte μ-p. Tolyl-α-Phenyl-Imidazol. Auch hier ist ein Erhitzen am Rückflusskühler demjenigen in einer geschlossenen Röhre vorzuziehen. Ungefähr 1 g der Base löste ich in 20 g Methylalkohol, versetzte mit 20 Tropfen Jodmethyl und liess die Lösung im Sandbade 10 Stunden kochen. Das Ende der Reaktion war erreicht, sobald die anfangs nur ganz wenig gefärbte Flüssigkeit intensiv gelb gefärbt wurde, was durch Bildung von Perjodiden verursacht wird. Nach zehnstündigem Kochen war die Reaktion beendet. Den Methylalkohol verdampfte ich möglichst vollständig auf dem Wasserbade und löste den gelben, öligen Rückstand in wenig Äthylalkohol. Zur Abscheidung und Reinigung des Jodmethylates diente Äther, von dem ich so lange zur alkoholischen Lösung zufügte, bis dieselbe sich zu trüben anfing, Die Verbindung krystallisiert in langen, weissen Nadeln, welche bei 155° C schmelzen, in Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Wasser hingegen unlöslich sind.

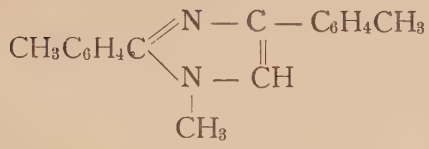
Jodbestimmung:

0,1615 g Substanz lieferten beim Erhitzen im Rohre 0,0952 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{19}JN_2$
J = 31,79 %	32,48 %

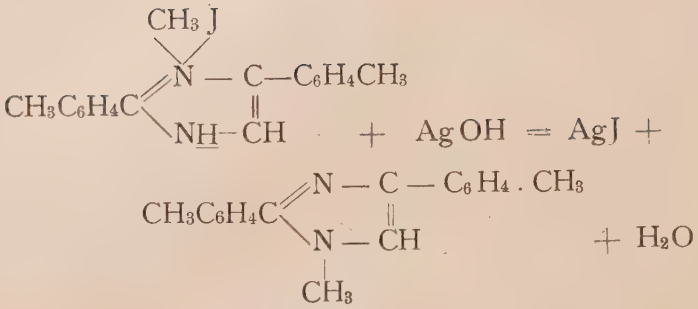
Bei längerem Aufbewahren färben sich die Krystalle gelb.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf μ-α-Di-p Tolyl-Imidazol-Jodmethylat.



Das Jodatom des Jodmethylates tritt bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Natronlauge mit dem Wasserstoffatom der Imidgruppe als Jodwasserstoffsäure aus, so dass auf diese Weise ein n-substituiertes Imidazol entsteht. Der Versuch wurde mit 2 g des in Alkohol gelösten Jodmethylates und einem Überschuss von frisch gefälltem, feuchten Silberoxyd ausgeführt. Um eine möglichst innige Berührung des Silberoxydes mit der Lösung herbeizuführen, verband ich das in einer dickwandigen Flasche befindliche Reaktionsgemisch mit der Schüttelmaschine und liess so mehrere Stunden einwirken. Von dem entstandenen Niederschlag von Jodsilber und dem überschüssigen Silberoxyd filtrierte ich alsdann ab und dampfte die klare, farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 20 cbcm ein. Diese 20 cbcm wurden mit etwa 10 cbcm heissen Wassers vermischt und zur Krystallisation beiseite gestellt. Der Körper schied sich beim Erkalten in kleinen, wasserhellen Blättchen aus, die bei 133° C schmelzen.

Die chemische Umsetzung geht wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich:



Kohlenwasserstoffbestimmung:

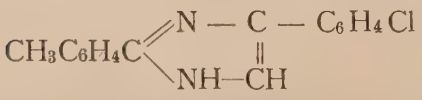
0,1207 g Substanz lieferten 0,0721 g Wasser

„ „ „ 0,3652 g CO_2

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2$
C = 82,50 %	82,44 %
H = 6,63 „	6,87 „

In Alkohol und Äther war der Körper leicht, in Wasser nur wenig löslich.

μ-p-Tolyl-α Chlorphenyl-Imidazol.



Die Bildung von halogenhaltigen Kondensationsprodukten verläuft in derselben glatten Weise, wie die der halogenfreien. Im vorliegenden Falle liess ich zwei Moleküle p. Tolenylamidins (3,7 g) und ein Molekül (2,2 g) Chlormethyl- p. Chlorphenylketons, in Chloroform gelöst, zwei Stunden in der Siedehitze auf einander einwirken. Nach dem Abdunsten des Chloroforms und dem Entfernen des salzsauren

p. Tolenylamidins durch mehrmaliges Auswaschen mit warmem Wasser, trocknete ich die restierende braune, klebrige Masse. Das Imidazol trennte ich von den harzigen Anteilen durch mehrfaches Auflösen in heissem Benzol und Erkaltenlassen, wobei die Verunreinigungen vom Benzol aufgenommen wurden, während das β-p-Tolyl-α-Chlorphenyl-Imidazol in farblosen Blättchen auskrystallisierte.

Schmelzpunkt: 200° C.

In Alkohol, Äther und heissem Benzol löst sich die Verbindung leicht auf.

Es ist ratsam, zur Darstellung dieses Produktes nicht etwa die doppelten Mengen einwirken zu lassen, weil die Ausbeute meist bedeutend geringer wird.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

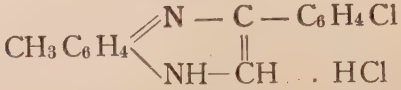
I. 0,1670 g Substanz ergaben 0,4355 g Kohlensäure
„ „ „ 0,0686 g Wasser.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1522 g Substanz lieferten bei 19,5° C und 746 mm Druck 13,8 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_2Cl$.
C = 71,13%	71,50%
H = 4,56 „	4,84 „
N = 10,13 „	10,42 „

Salzsaures Salz des μ-p-Tolyl-α-Chlorphenyl-Imidazols.



Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut wasserfreie Lösung des μ-p-Tolyl-α-Chlorphenyl-Imidazols in Alkohol und Äther, schied sich das Salz als feinkörniger Niederschlag aus.

Sckmelzpunkt 280° C.

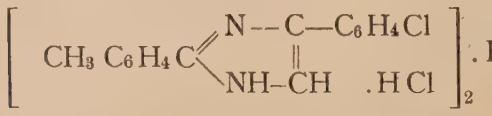
Chlorbestimmung:

0,1523 g Substanz ergaben 0,1410 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2Cl_2$
Cl = 22,90 %	23,27 %

Das

Chlorplatinat des μ-p-Tolyl-α-Chlorphenyl-Imidazols



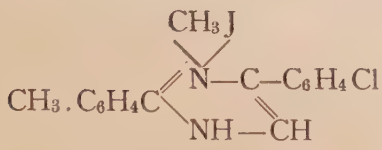
fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung des salzsauren Salzes der Base als hellgelber flockiger Niederschlag aus. Die Verbindung zersetzt sich bei 230° C.

Platinbestimmung:

0,1148 g Substanz ergaben nach dem Glühen im Tiegel 0,0233 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{32}H_{28}N_4Cl_8$:
Pt = 20,29 %	20,60 %

μ-p-Tolyl-α-Chlorphenyl-Imidazol-Jodmethylat.



Die Anlagerung eines Moleküles Jodmethyl an vorgenanntes Imidazol erfolgte auch hier sehr leicht beim Erhitzen von zwei Gramm der Base mit 20 Tropfen Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung. Die Reaktion war bereits nach ungefähr 8 Stunden beendet und entspricht die weitere Behandlung und Reinigung des entstandenen Jodmethylates ganz den bei den homologen Verbindungen gemachten Angaben. Der Körper krystallisiert in farblosen Nadeln, die sich bei 240° C zersetzen.

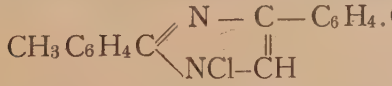
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1528 g Substanz lieferten 0,2771 g CO_2.

„ „ „ 0,0536 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2ClJ$:
C = 49,47 %	49,75 %
H = 3,85 „	3,90 „

μ-p. Tolyl-α. Chlorphenyl-n Chlor-Imidazol.



Die Bildung dieses n. chlor-substituierten Imidazols ist von derjenigen der bereits beschriebenen homologen Verbindungen nicht wesentlich ver-

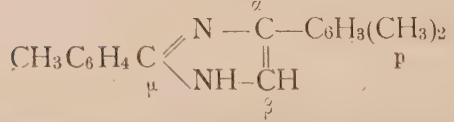
schieden, so dass ich, die Darstellung betreffend, auf diese verweise. Bemerken möchte ich nur noch, dass die auf einander einwirkenden Lösungen gut abgekühlt sein müssen, dass ferner der zum Umkrystallisieren erforderliche Alkohol ebenfalls nur kalt angewendet werden darf. Schmelzpunkt 133°C.

Chlorbestimmung:

0,1312 g Substanz lieferten 0,1215 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2Cl_2$:
Cl = 22,91%	25,43%

μ-p. Tolyl-α-p-Xylyl-Imidazol.



Die Darstellung des μ-p-Tolyl-α-p-Xylyl-Imidazols geschieht zunächst nach der üblichen Methode, indem zwei Moleküle des in Chloroform gelösten p.Tolenylamidins (3,7 g) auf ein Molekül Chlormethyl-p-Xylylketon (2,5 g) einwirken. Das Erwärmen muss hierbei jedoch mindestens vier Stunden andauern, da sonst nicht alles Keton in Reaktion tritt. Während ferner bei den früheren Kondensationsprodukten das entstandene Imidazol in der Chloroformlösung aufgelöst blieb und der Endpunkt der Reaktion durch dunklere Färbung der Flüssigkeit sich zu erkennen gab, so scheidet sich hierbei gegen Ende der Reaktion das entstandene Imidazol als Krystallschicht

auf der Flüssigkeit aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und dem Entfernen des salzsauren p. Tolenylamidins behandelte ich den rotbraunen Rückstand mit kaltem Alkohol. Da das μ-p-Tolyl-α-p-Xylyl-Imidazol in kaltem Alkohol schwer, die harzigen Verunreinigungen hingegen leicht löslich sind, so war dies eine bequeme Trennungs- und Reinigungsmethode. In Äther, warmem Alkohol und heissem Benzol ist die Verbindung leicht löslich. Schmelzpunkt 198 °C.

Kohlenwasserstoffbestimmung;

0,1531 g Substanz ergaben 0,4625 g CO_2.

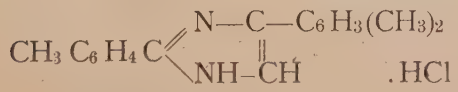
„ „ „ 0,0951 g Wasser.

Stickstoffbestimmung:

0,1882 g Substanz lieferten bei 14° C und 747 mm Druck 17,25 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2$:
C = 82,39 %	82,44 %
H = 6,90 „	6,87 „
N = 10,59 „	10,68 „

Salzsaures μ-p-Tolyl-α-p. Xylyl-Imidazol.



Das salzsaure Salz dieses Imidazols erhielt ich auf dieselbe Weise wie schon oben angegeben, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine

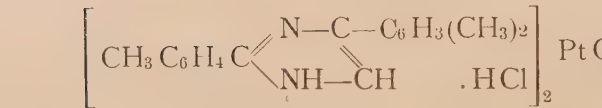
alkoholische Lösung von μ-p-Tolyl-α.p.Xylyl-Imidazol. Die erhaltenen kleinen Nadeln schmelzen bei 240°C.

Chlorbestimmung:

0,1651 g Substanz liefern 0,0825 AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2Cl$:
Cl = 12,36 %	11,89 %

Das Chlorplatinat



fällt beim Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen, heissen Lösung des salzsauren μ-p-Tolyl-α-p-Xylyl-Imidazols als goldgelber Niederschlag aus.

Schmelzpunkt: 165°C, jedoch unter teilweiser Zersetzung.

Platinbestimmung:

0,2415 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0492 g Platin.

Gefunden:	Berechnet für $C_{36}H_{38}N_4Cl_6Pt$:
Pt = 20,37 %	20,87 %

μ-p-Tolyl-α-p Xylyl-n-Chlor-Imidazol.

Chlorkalklösung erzeugt auch in einer essigsauren Lösung von μ-p-Tolyl-α-p-Xylyl-Imidazol einen

gelben, flockigen Niederschlag. Die Behandlung und Reinigung des entstandenen Chlor-Imidazols gelingt leicht nach den früher gemachten Angaben. Das Chlorprodukt bildet durchsichtige Krystalle, welche bei 155 ° C. schmelzen.

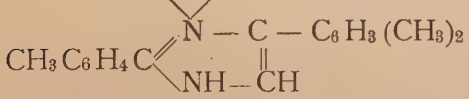
Jod- und Chlorbestimmung:

0,2415 g Substanz ergaben 0,1121 Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N_2Cl$:
Cl = 11,48 %	11,97 %

Beständig ist auch diese Verbindung nicht, indem sie ebenso wie die übrigen nach längerem Aufbewahren Chlor abgiebt.

μ-p-Tolyl-α-p-Xylyl-Imidazol-Jodmethylat.



Eine Änderung der für die Anlagerung des Jodmethyls üblichen und bereits mehrfach erwähnten Methode trat bei der Darstellung des μ-p Tolyl-α-p. Xylyl-Imidazol-Jodmethylates nicht ein. Zwei Gramm der Base liess ich mit einem Gramm Jodmethyl und 20 g Methylalkohol bei Siedetemperatur 10 Stunden auf einander einwirken. Die Reinigung und Krystallisation erfolgte wiederum durch Zusatz von Äther, ich erhielt so das Jodmethylat in Form langer Nadeln, welche bei 142 ° C schmelzen. Selbst

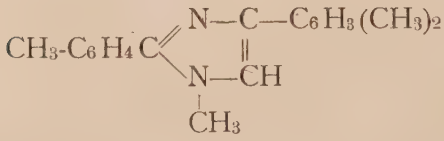
bei Aufbewahrung in einem dunklen Gefässe färbten sich die Krystalle nach einiger Zeit gelblich.

Jodbestimmung:

0,1645 g Substanz ergaben 0,0957 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2J$:
J = 31,37 %	31,35 %

μ-p-Tolyl-α.p.Xylyl-N-Methyl-Imidazol.



Wie ich beim μ-α-Di-p-Tolyl-Imidazol bereits gezeigt habe, lässt sich das Jod des Jodmethylates leicht durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd abspalten, so dass die Pentavalenz des einen Stickstoffatoms zur Dreiwertigkeit zurückkehrt, während die Methylgruppe an die Stelle des ausgetretenen Imidwasserstoffatoms tritt. Den Versuch führte ich mit 2 g des substituierten Imidazols aus, die ich in ungefähr 20 g Alkohol löste und mit einem Überschuss von frisch gefälltem Silberoxyd versetzte. Nach etwa zweistündigem Einwirken filtrierte ich vom entstandenen Jodsilber und dem überschüssigen Silberoxyd ab, dampfte die wasserhelle Lösung zur Hälfte ein und versetzte den Rest mit wenig heissem Wasser. Nach dem Erkalten und allmähligen

Verdunsten des Alkohols schieden sich weisse Krystalle aus, die bei 193 °C schmolzen.

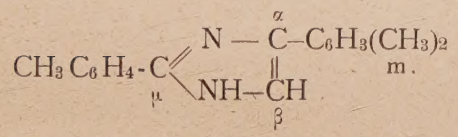
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1631 g Substanz lieferten 0,4921 g CO_2.

„ „ „ 0,1032 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2$:
C = 82,28 %	82,60 %
H = 7,03 „	7,24 „

μ-p-Tolyl-α-m.Xylyl-Imidazol.



Die Einwirkung von Chlormethyl-m-Xylylketon auf p. Tolenylamidin ist im grossen und ganzen derjenigen des p-Ketons gleich, da auch hierbei längeres Erhitzen der Einwirkungsprodukte notwendig ist. Jedoch tritt gegen Ende der Reaktion keine Krystallabscheidung, sondern nur Braunfärbung der Chloroformlösung ein. Die harzigen Anteile wurden wieder durch Behandeln mit Benzol entfernt. Die Verbindung bildet kleine weisse Tafeln und schmilzt bei 169 °C. In Alkohol, Äther und heissem Benzol ist sie leicht löslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1673 g Substanz ergaben 0,5044 g CO_2.

„ „ „ 0,1068 g Wasser.

Stickstoffbestimmung:

0,1500 g Substanz lieferte bei 18 °C und 744 mm Druck 13,75 cbcm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2$:
C = 82,22 %	82,44 %
H = 7,08 „	6,87 „
N = 10,36 „	10,68 „

Alle Oxydationsversuche, die ich auch mit diesem Imidazol anstellte, blieben erfolglos. Nie erhielt ich eine Imidazolcarbonsäure. Die nach der Oxydation zurückbleibende Substanzmenge war so gering, dass ich von einer eingehenderen Untersuchung abstehen musste.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und Privatdocent Dr. F. Kunckell auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit in reichem Maasse zu teil wurden, auszusprechen.